



TITLE:

# 木材のDimensional Stabilityに関する研究: 第4報 無機塩を触媒とするホルムアルデヒド処理

AUTHOR(S):

後藤, 輝夫; 梶田, 茂; 荒木, 幹夫; 後藤, 良造

---

CITATION:

後藤, 輝夫 ...[et al]. 木材のDimensional Stabilityに関する研究: 第4報 無機塩を触媒とするホルムアルデヒド処理. 木材研究: 京都大学木材研究所報告 1958, 20: 22-36

ISSUE DATE:

1958-09

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/52851>

RIGHT:

# 木材の Dimensional Stability に関する研究

## 第4報 無機塩を触媒とするホルムアルデヒド処理

(木材物理第1研究室) 後藤 輝夫・梶田 茂

(木材化学第3研究室) 荒木 幹夫・後藤 良造

(昭和33年5月31日受理)

Teruo GOTŌ, Mikio ARAKI, Sigeru KADITA and Ryoziō GOTŌ : Studies on the Dimensional Stabilization of woods. IV. Treatment with Formaldehyde under Inorganic salt Catalysts,

### 1 緒 言

第2報および3報でのべたように各種無機および有機酸を触媒として用いた場合、用いた酸の強さと得られる D.S. の改良度合とは密接な関係がある。すなわち強無機酸および強有機酸を触媒として用いた場合のみ良好な D.S.\*が得られる。

しかし強酸で木材を処理した場合、繊維素の切断、強度性質の劣化等の悪現象が生ずる。すなわち pH 2.0 以下の酸を用いた時は木材は一部劣化されることが明らかにされている<sup>1)</sup>。

従つて強酸触媒を用いる場合はⅡ報で報告した塩化水素のように気相で処理することが出来、ホルムアルデヒド反応処理によつて木材中に滲透した触媒が反応後逸散して材中に残存しないことが必要である。

また液相で触媒処理を行う場合には、少なくとも pH 2.0 以上の塩類触媒を用いるほうが有利である。

Stamm, Cohen<sup>2)</sup> らによると紙の D.S. 附与の方法としてホルムアルデヒド処理を行う場合、触媒として塩化亜鉛が効果のあることを発表している。すなわち1%の塩化亜鉛溶液で前処理し、適当な温度、時間でホルムアルデヒド反応処理を行つた場合、高い、D.S.、高度の撥水性 (water repellency) が得られるとともに湿潤強度は増大、比破裂度、裂断長の僅かの改良及び比引裂度は僅に減少、耐折度は相当減少することを見出し、塩化亜鉛触媒を用いてのホルムアルデヒド反応処理は十分實際的に使用しうるとのべている。

上記の見地から本報では木材のホルムアルデヒド反応処理における触媒として塩化亜鉛および塩化カルシウムなどの無機塩を用いた場合について考究した。

### 2 実 験

第2報 2項でのべたと同じ試料を用いた。

2.1 処理方法 1, 2, 4, 6, 8%塩化亜鉛ならびに2%塩化カルシウム溶液の各溶液中に気乾状態の試料を14日間浸漬 (液温 5~10°C) して触媒溶液を吸収させた後、充分に風乾し、

(\* 以下 Dimensional Stability を D.S. と記す)

Table 1. Antiswelling efficiency (A.E.) in the tangential (T.) and radial (R.) direction, anisotropy ( $\beta t/\beta r$ ), reduction in moisture absorptivity (R.M.A.) and moisture content of woods treated with formaldehyde under inorganic salt catalysts.

| Moisture absorption*1)           |                    |     |                     |                     |                   |               |                                 |                     |                     |                   |                  |                                 |      |
|----------------------------------|--------------------|-----|---------------------|---------------------|-------------------|---------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------|------------------|---------------------------------|------|
| Hinoki (Japanese cypress)        |                    |     |                     |                     |                   | Birch         |                                 |                     |                     |                   |                  |                                 |      |
|                                  | Catalyst*2)        |     | (T.)<br>A.E.<br>(%) | (R.)<br>A.E.<br>(%) | $\beta t/\beta r$ | R.M.A.<br>(%) | Mois-<br>ture<br>content<br>(%) | (T.)<br>A.E.<br>(%) | (R.)<br>A.E.<br>(%) | $\beta t/\beta r$ | R.M.A.<br>(%)    | Mois-<br>ture<br>content<br>(%) |      |
|                                  | Concen-<br>tration | pH  |                     |                     |                   |               |                                 |                     |                     |                   |                  |                                 |      |
| Formaldehyde-<br>treated<br>wood | Zinc chloride      | 1 % | 5.70                | 44.0                | 37.0              | 1.9           | 12.5                            | 15.3                | 30.5                | 31.5              | 1.0              | 33.5                            | 16.0 |
|                                  |                    | 2 % | 5.65                | 68.5                | 61.0              | 1.7           | 20.0                            | 14.0                | 50.0                | 59.0              | 1.2              | 36.5                            | 15.4 |
|                                  |                    | 4 % | 5.62                | 63.5                | 62.5              | 1.9           | 30.5                            | 12.8                | 54.5                | 59.5              | 1.1              | 44.0                            | 13.6 |
|                                  |                    | 6 % | 5.59                | 77.5                | 70.0              | 1.6           | -7.0                            | 18.7                | 65.0                | 68.0              | 1.0 <sup>3</sup> | 36.5                            | 15.4 |
|                                  |                    | 8 % | 5.50                | 57.0                | 49.5              | 1.8           | -32.5                           | 23.6                | 42.0                | 44.0              | 1.0              | 30.0                            | 16.9 |
|                                  | Calcium chloride   | 2 % | 6.35                | 59.5                | 47.0              | 1.6           | -35.0                           | 23.6                | 50.5                | 56.0              | 1.1              | 12.5                            | 18.3 |
| untreated wood                   |                    |     | —                   | —                   | 2.1               | —             | —                               | 19.5                | —                   | —                 | 1.0              | —                               | 24.2 |

\* 1) From vacuum drying state to moisture absorption in desiccator saturated with moisture for 10 days.

\* 2) Dipping in each salt solution for 14 days and conditioning at 15°C, 65% R.H. for about 40 days.

Table 2. Antishrink efficiency (A.S.E.) in the tangential (T.) and radial (R.) direction, anisotropy ( $\alpha t/\alpha r$ ) and specific gravity of woods treated with formaldehyde under inorganic salt catalysts.

| Vacuum drying*1)                 |                    |      |                       |                       |                     |                     |                       |                       |                     |                     |  |
|----------------------------------|--------------------|------|-----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|--|
| Hinoki (Japanese cypress)        |                    |      |                       |                       |                     | Birch               |                       |                       |                     |                     |  |
|                                  | Catalyst*2)        |      | (T.)<br>A.S.E.<br>(%) | (R.)<br>A.S.E.<br>(%) | $\alpha t/\alpha r$ | Specific<br>gravity | (T.)<br>A.S.E.<br>(%) | (R.)<br>A.S.E.<br>(%) | $\alpha t/\alpha r$ | Specific<br>gravity |  |
|                                  | Concen-<br>tration | pH   |                       |                       |                     |                     |                       |                       |                     |                     |  |
| Formaldehyde-<br>treated<br>wood | 1 %                | 5.70 | 31.0                  | 29.0                  | 2.0                 | 0.44 <sub>6</sub>   | 12.5                  | 14.5                  | 1.0                 | 0.70                |  |
|                                  | 2 %                | 5.65 | 50.0                  | 37.5                  | 1.6 <sub>6</sub>    | 0.49                | 31.0                  | 33.5                  | 1.0                 | 0.74                |  |
|                                  | 4 %                | 5.62 | 59.0                  | 33.0                  | 1.7 <sub>6</sub>    | 0.51                | 42.0                  | 47.5                  | 1.1                 | 0.71                |  |
|                                  | 6 %                | 5.59 | 60.0                  | 41.0                  | 1.4                 | 0.53                | 47.5                  | 43.5                  | 0.9                 | 0.74                |  |
|                                  | 8 %                | 5.50 | 49.5                  | 45.0                  | 1.8 <sub>6</sub>    | 0.50                | 35.5                  | 35.5                  | 1.0                 | 0.75                |  |
|                                  | calcium chloride   | 2 %  | 6.35                  | —                     | —                   | 0.56                | 29.5                  | 27.0                  | 0.9 <sub>6</sub>    | 0.78                |  |
| Untreated wood.                  |                    |      |                       |                       |                     |                     |                       |                       |                     |                     |  |
|                                  |                    |      | —                     | —                     | 2.0 <sub>6</sub>    | 0.46                | —                     | —                     | 1.0 <sub>6</sub>    | 0.71                |  |

\* 1) From moisture absorption state in desiccator saturated with moisture for 30 days to vacuum drying in desiccator contained P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

\* 2) See table 1\*2)

Table 3. Antiswelling efficiency (A.E.) in the tangential (T.) and radial (R.) direction, anisotropy ( $\beta_t/\beta_r$ ) and moisture content of woods treated with formaldehyde under inorganic salt catalysts.

|                                  |                  |                    |      | Water absorption*1)       |                     |                      |                         |                     |                     |                      |                         |
|----------------------------------|------------------|--------------------|------|---------------------------|---------------------|----------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|-------------------------|
|                                  |                  |                    |      | Hinoki (Japanese cypress) |                     |                      |                         | Birch               |                     |                      |                         |
|                                  | Catalyst*2)      |                    |      | (T.)<br>A.E.<br>(%)       | (R.)<br>A.E.<br>(%) | $\beta$ t/ $\beta$ r | Water<br>content<br>(%) | (T.)<br>A.E.<br>(%) | (R.)<br>A.E.<br>(%) | $\beta$ t/ $\beta$ r | Water<br>content<br>(%) |
|                                  |                  | Concen-<br>tration | pH   |                           |                     |                      |                         |                     |                     |                      |                         |
| Formaldehyde-<br>treated<br>wood | Zinc chloride    | 1 %                | 5.70 | 41.5                      | 45.5                | 2.1                  | 156                     | 31.0                | 30.0                | 1.1                  | 79.5                    |
|                                  |                  | 2 %                | 5.65 | 76.5                      | 72.5                | 1.7                  | 133                     | 58.0                | 61.5                | 1.2                  | 68                      |
|                                  |                  | 4 %                | 5.62 | 76.0                      | 80.0                | 2.2                  | 104                     | 62.5                | 66.5                | 1.3                  | 61.5                    |
|                                  |                  | 6 %                | 5.59 | 75.0                      | 72.5                | 1.8                  | 107.5                   | 60.0                | 60.0                | 1.3                  | 63                      |
|                                  |                  | 8 %                | 5.50 | 64.0                      | 56.0                | 1.7                  | 142.5                   | 57.5                | 54.5                | 1.1                  | 74                      |
|                                  | Calcium chloride | 2 %                | 6.35 | 69.5                      | 66.5                | 1.8                  | 100                     | 51.0                | 54.5                | 1.2 <sub>5</sub>     | 59                      |
|                                  | Untreated wood   |                    |      |                           | —                   | —                    | 2.0                     | 175                 | —                   | —                    | 1.1 <sub>5</sub>        |

\* <sup>1)</sup> From vacuum drying state to water absorption in water of 10 days.\* <sup>2)</sup> See table 1\*<sup>2)</sup>Table 4. Antishrink efficiency (A.S.E.) in the tangential (T.) and radial (R.) direction, anisotropy ( $\alpha_t/\alpha_r$ ), and specific gravity of woods treated with formaldehyde under inorganic salt catalysts.

|                                  |                  |                    |      | Oven drying*1)            |                       |                     |                                   |   |                       |                       |                     |                                   |   |                   |     |
|----------------------------------|------------------|--------------------|------|---------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------------------|---|-----------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------------------|---|-------------------|-----|
|                                  |                  |                    |      | Hinoki (Japanese cypress) |                       |                     |                                   |   |                       | Brich                 |                     |                                   |   |                   |     |
|                                  |                  |                    |      | (T.)<br>A.E.S.<br>(%)     | (R.)<br>A.S.E.<br>(%) | $\alpha_t/\alpha_r$ | Final*3)<br>weigh<br>gain.<br>(%) | Specific<br>gravity<br>g/cm <sup>3</sup><br>Inc.<br>(%) | (T.)<br>A.S.E.<br>(%) | (R.)<br>A.S.E.<br>(%) | $\alpha_t/\alpha_r$ | Final*3)<br>weight<br>gain<br>(%) | Specific<br>gravity<br>g/cm <sup>3</sup><br>Inc.<br>(%) |                   |     |
|                                  | Catalyst*2)      |                    |      |                           |                       |                     |                                   |   |                       |                       |                     |                                   |   |                   |     |
|                                  |                  | Concen-<br>tration | pH   |                           |                       |                     |                                   |   |                       |                       |                     |                                   |   |                   |     |
| Formaldehyde-<br>treated<br>wood | Zinc chloride    | 1 %                | 5.70 | 20.0                      | 32.0                  | 2.4                 | 3.0                               | 0.44  | 2.3                   | 10.0                  | — 5.5               | 1.0 <sub>5</sub>                  | 2.6   | 0.71              | 6.0 |
|                                  |                  | 2 %                | 5.65 | 44.5                      | 45.0                  | 2.0                 | 5.3                               | 0.46  | 7.0                   | 30.5                  | 28.0                | 1.1 <sub>5</sub>                  | 3.8   | 0.71              | 6.0 |
|                                  |                  | 4 %                | 5.62 | 47.5                      | —                     | —                   | 7.0                               | 0.45  | 4.7                   | 40.0                  | 25.0                | 0.9 <sub>5</sub>                  | 5.5   | 0.69              | 3.0 |
|                                  |                  | 6 %                | 5.59 | 47.5                      | —                     | —                   | 7.5                               | 0.47  | 9.3                   | 38.5                  | 21.5                | 0.9 <sub>5</sub>                  | 6.1   | 0.70 <sub>5</sub> | 5.2 |
|                                  |                  | 8 %                | 5.50 | 47.0                      | 45.0                  | 1.9 <sub>5</sub>    | 6.5                               | 0.44 <sub>5</sub>                                       | 2.7                   | 40.0                  | 30.0                | 1.0                               | 5.9   | 0.69 <sub>5</sub> | 3.6 |
|                                  | Calcium chloride | 2 %                | 6.35 | 35.0                      | 26.5                  | 1.8                 | 7.4                               | 0.46  | 7.0                   | 19.5                  | 0.5                 | 0.9 <sub>5</sub>                  | 5.0   | 0.70              | 4.3 |
|                                  |                  |                    |      |                           |                       |                     |                                   |   |                       |                       |                     |                                   |   |                   |     |
| Untreated wood                   |                  |                    |      | —                         | —                     | 2.0 <sub>5</sub>    | —                                 | 0.43  | —                     | —                     | —                   | 1.2                               | —   | 0.67              | —   |

\* <sup>1)</sup> From water-swollen state to oven drying at 105±2°C for about 60 hr.\* <sup>2)</sup> See table 1\*<sup>2)</sup>\* <sup>3)</sup> Based on dry weight of original wood.

さらに約15°C, 65% R.H に保持したデシケーター中に約40日間入れコンディショニングした。

これらの試料を用いて前記塩化水素を触媒として用いた場合のホルムアルデヒド反応処理と同一条件で反応処理を行った。すなわち触媒処理は液相で、ホルムアルデヒド処理は気相で行った。

## 2.2 ホルムアルデヒド処理木材の D.S の測定

第2報 2.2項でのべたと同じ方法で行った。

## 3 実験結果と考察

### 3.1 塩化亜鉛触媒による処理

3.1.1 A.E. (Antiswelling efficiency) について 各処理を行った材の吸湿および吸水による膨潤度の改良, すなわち D.S (A.E) は表1, 表3および図1~3に示すように, 2%~6%濃度において良好な結果が得られる。しかし塩化水素および p- トルエンスルホン酸などの強酸触媒を用いた場合に比して A.E はやや低く, シュウ酸触媒を用いた場合の A.E とほぼ同程度である。

前述 Stamm らの報告によると, 紙 (unbleached pine handsheet) を1%の塩化亜鉛溶液を触媒としてホルムアルデヒド反応処理を20時間, 100°C で行った場合, 関係蒸気圧1.0で抄紙方向ならびに厚み方向ともに72%の A.E. を得ている。

本実験で得た木材の場合は反応温度 (95°C) は低いが, 1%の塩化亜鉛では十分な A.E. は得られない。

2~6%の塩化亜鉛溶液を触媒としてホルムアルデヒド反応処理することによつて, 無触媒あるいは弱酸に比して明らかに高い A.E. を示す。

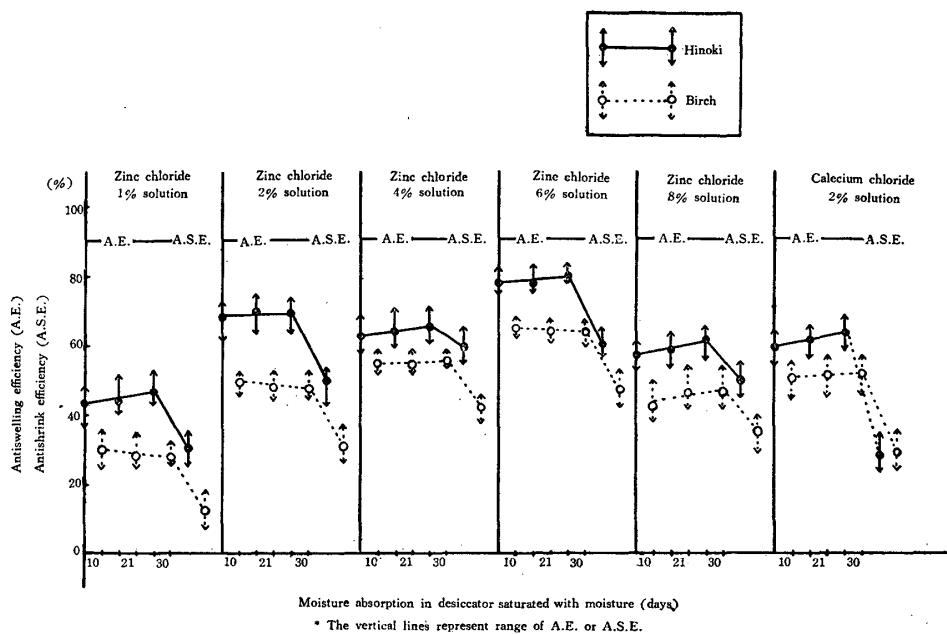


Fig. 1. Antiswelling efficiency and antishrink efficiency in the tangential direction of woods treated with formaldehyde under inorganic salt catalysts.

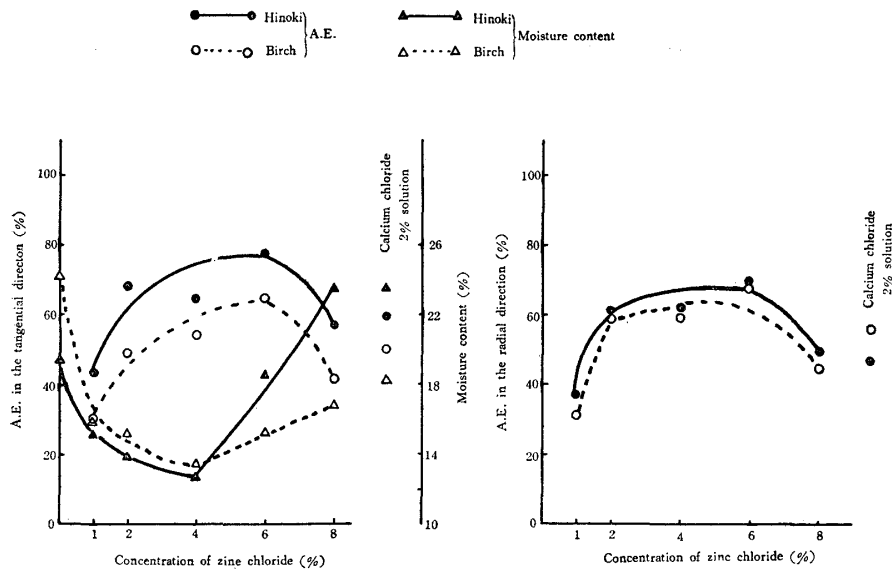


Fig. 2. Relationship between the antismelling efficiency (A.E.) moisture content\* and concentration of inorganic salt catalysts used in formaldehyde treatment.

\* From vacuum drying state to moisture absorption in desiccator saturated with moisture for 10 days.

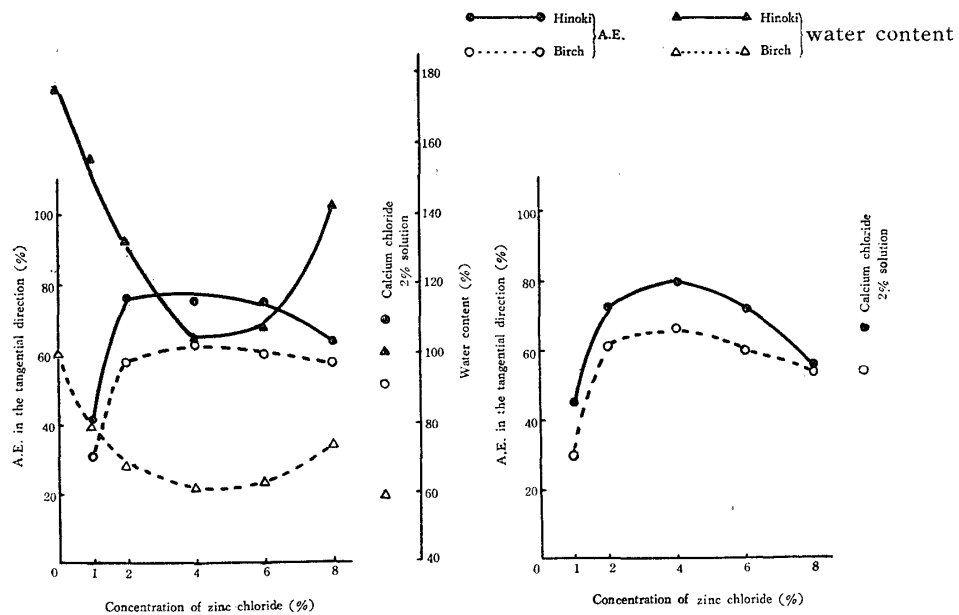


Fig. 3. Relationship between the antismelling efficiency (A.E.),\* water content\* and concentration of inorganic salt catalysts used in formaldehyde treatment.

\* From vacuum drying state to water absorption in water for 10 days.

3.1.2 A.S.E. について 飽湿あるいは飽水状態から減圧乾燥ならびに加熱乾燥して収縮した場合の収縮に対する抑制効果, すなわち A.S.E と塩化亜鉛濃度との関係は表 2, 4 および図 4 に示すように減圧乾燥した場合では, ヒノキ, マカンバとも 4~6% 濃度で, また加熱乾燥した場合では 4% 濃度でほぼ最高であつた。

すなわち附与せられた A.S.E. は切線方向でヒノキで 47.5%, マカンバで 40.0% で, 前述し

た膨潤に対する改良度合すなわち A.E. に比して低い。

しかして塩化水素, あるいは p-トルエンスルホン酸を用いてホルムアルデヒド反応処理を行った処理材の A.E. および A.S.E. とを比較すると表 5 に示すよう本実験にて用いた処理条件では塩化亜鉛を触媒に用いた場合が最も低い。

しかし 2% および 4% 塩化亜鉛溶液で pH が 5.6 でほぼ中性であるにもかかわらず上述のような相当良好な D.S. をもたらし, また強酸触媒の場合のように材の一部分解の少いことから塩化亜鉛はホルムアルデヒド反応処理に際して効果的な触媒であると考えられる。

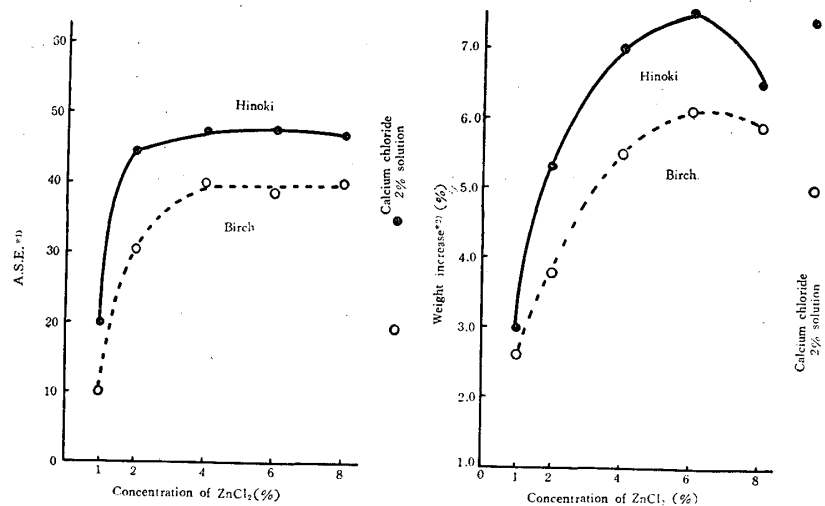


Fig. 4. Antishrink efficiency (A.S.E.) in the tangential<sup>\*1)</sup> and final weight gain<sup>\*2)</sup> of woods treated with formaldehyde under inorganic salt catalysts.

\* 1) Form water-swollen state to oven drying at  $105^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$  for about 60 hrs.

\* 2) Based on dry weight of original wood.

Table 5. Antiswelling efficiency (A.E.) and antishrink efficiency (A.S.E.) in the tangential (T.) direction of woods treated with formaldehyde under hydrogen chloride, p-touenesulfonic acid and zinc chloride catalysts.

| Catalyst               | Hinoki                     |                              | Birch       |               |
|------------------------|----------------------------|------------------------------|-------------|---------------|
|                        | A.E.* <sup>1)</sup><br>(%) | A.S.E.* <sup>2)</sup><br>(%) | A.E.<br>(%) | A.S.E.<br>(%) |
| Hydrogen chloride      | 76.5                       | 60.5                         | 74.5        | 52.0          |
| p-toluenesulfonic acid | 86.0                       | 49.5                         | 87.5        | 49.0          |
| Zinc chloride          | 76.0                       | 47.5                         | 62.5        | 40.0          |

\* <sup>1)</sup> A.E. : From vacuum drying stats to water absorption in water for 10 days

\* <sup>2)</sup> A.S.E. : From water-swollen st state to oven drying at  $105^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$  for about 60 hrs.

\* <sup>3)</sup> Hydrogen chloride: exposure time 3 hr. (See table 4 and 5 of Report II)

\* <sup>4)</sup> p-Toluenesulfonic acid: 1% solution. (See table 3 and 4 of Report III)

\* <sup>5)</sup> Zinc chloride: 4% solution. See table 3 and 4

なお塩化亜鉛触媒を用いた場合, 附与される D.S. はヒノキがマカンバより明らかに大である。

**3.1.3 重量および比重の増加** 表 4 および図 4 に示すように本質的な重量増加は触媒濃度によって若干の差異があるが, ヒノキ, マカンバとも数%の重量増加が明らかにあり, 一般に重量増加と D.S. の改良度合とは比例する。なお比重も明らかに数%増加する。

**3.1.4 異方性の改良** 触媒濃度によって若干異り, 明確にすることが困難である。しかし

(紙のホルムアルデヒド処理の場合塩化亜鉛触媒処理のみでは D.S. は全く改良されない。)

ヒノキの場合吸湿、吸水両現象においての  $\beta_t/\beta_r$  は無処理材のそれに比し小さく改良されるようである。一方マカンバの場合他の触媒を用いた場合と同様、異方性の改良は明らかでない。

**3.1.5 吸湿および吸水水分量** 10日間飽湿空気中および水中浸漬した場合の吸湿ならびに吸水量は表1、表3および図2、3に示すように、用いた触媒濃度と明らかな関係がある。すなわち触媒濃度4%の場合、ヒノキ、マカンバとも吸湿、吸水量は最も少い。

各種濃度の触媒を用いてホルムアルデヒド反応処理を行つた材の飽湿空気中での膨潤および吸湿経過を示すと図5および6に示す如くである。

すなわちヒノキ、マカンバとも10日間吸湿ではほぼ最大膨潤に達するのに吸湿量はなお大となる。また塩化水素および p- トルエンスルホン酸触媒を用いて処理を行つた材の吸湿量に比して明らかに大である。

とくに塩化亜鉛触媒を用いて反応処理を行つた材を30日間吸湿さしてもなお吸湿量は増加する傾向にあり、濃度が高くなるとともに吸湿量は大となる。すなわち濃度6%あるいは8%の時は木材の繊維飽和点である約30%よりも明らかに高くなる。

この原因については、塩化亜鉛そのものは吸湿性の物質でホルムアルデヒド反応終了後ではなお材中に残存していることによるものである。

要するに高濃度の塩化亜鉛を触媒としてホルムアルデヒド反応処理を行つた材には必然的に材中に残存する塩化亜鉛の量が多くなり、高関係湿度下で容易に湿潤状態になる。しかして前述したように2~4%濃度の塩化亜鉛を触媒として用いても良好な D.S. が附与されるから高濃度の溶液を使用することは適当でない。

また10日間吸湿において測定した R.M.A は表1に示すように濃度4%においてヒノキ、マカンバとも最も大であり、R.M.A. と A.E. 間には比例的な関係があるが、絶対値には相当の

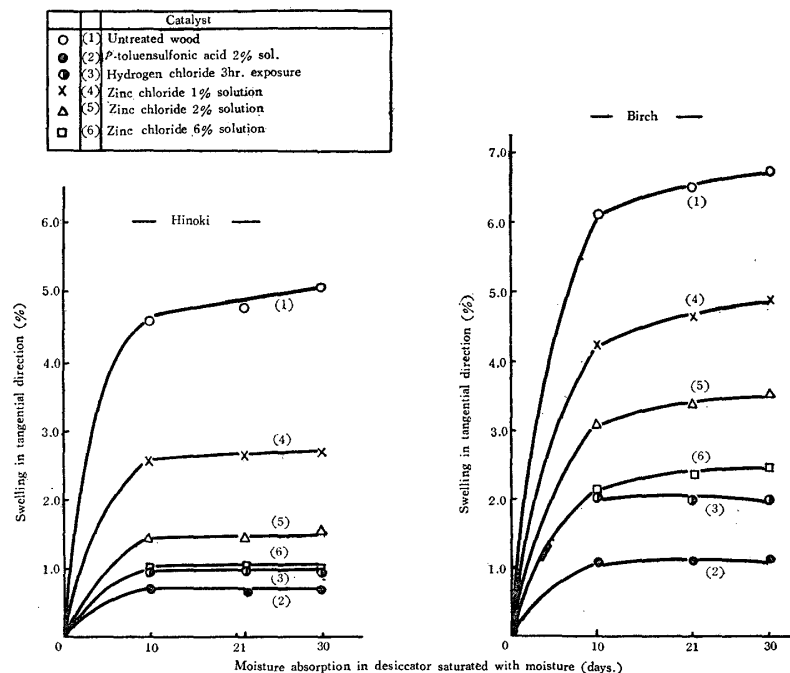


Fig. 5. Swelling in the tangential direction of woods treated with formaldehyde under various catalysts.



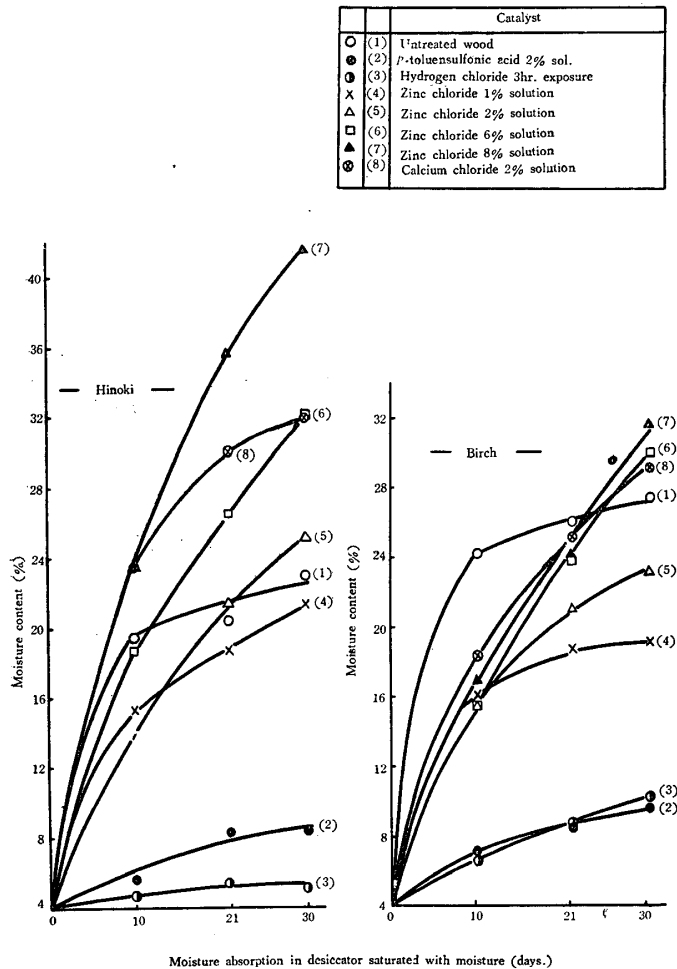


Fig. 6. Moisture absorption of woods treated with formaldehyde under various catalysts.

なお材中に残存しているためである。

また吸湿経過は図6に示したように吸湿量は大きく30日間吸湿後の含水率は塩化亜鉛6%あるいは8%濃度の触媒を用いた場合と同様、木材の繊維飽和点における含水率より高い。

飽湿状態から減圧乾燥を行い、収縮した場合は収縮に対する抑制効果すなわち A.S.E. は表2に示すように、ヒノキ、マカンバとも約30%、また飽水状態から加熱乾燥を行った場合の A.S.E. は表4に示すようにヒノキで25~30%でいずれも A.E. の場合と同様、同濃度の塩化亜鉛触媒を用いた場合に比して低い。

要するに塩化カルシウム触媒はホルムアルデヒド反応処理に対して有効な触媒であり、D.S. の改良は認められるが、2%のような稀薄な触媒を用いた場合でも、ホルムアルデヒド反応処理後、材中に触媒が残存し、材は高関係湿度下で容易に湿潤状態になるため、実際的には不適当である。

以上Ⅱ，Ⅲ，およびⅣ報で各種無機酸，有機酸ならびに無機塩を用いてホルムアルデヒド反応処理した場合，塩酸，塩化水素，p-トルエンスルホン酸，シュウ酸および塩化亜鉛などの触媒を用いた時明らかに D.S. の附与が認められたが，ホウ酸およびギ酸などの弱酸を用いた時は，無触媒でホルムアルデヒド反応処理した場合と同様の挙動を示し，D.S. の附与はまったく認

差異がある。しかるにⅡ報でのべたように塩化水素触媒を用いた場合は R.M.A. と A.E. の値はほぼ等しい。これが原因はホルムアルデヒド反応処理終了後でもなお材中に残存している触媒の量および用いた触媒の吸湿性の差異によるものである。

### 3.2 塩化カルシウム触媒による

**処理** 吸湿および吸水現象における膨潤性の改良度合は表1および表3に示すように塩化亜鉛2%の場合に比していくらか劣るが，吸湿においてヒノキ，マカンバとも50~60%の A.E. また吸水においてヒノキは65~70%，マカンバは50~55%の A.E. を示した。しかして10日間吸湿で，吸湿水分は塩化亜鉛8%濃度の触媒を用いた場合，ならびに無処理材のそれとほぼ同じであるため，R.M.A. はヒノキで-35.0%の負の値，マカンバで12.5%の低い値を示し，A.E. と非常に差異がある。これが原因は塩化カルシウムが吸湿性でホルムアルデヒド反応処理が終つても

められなかった。

以上本報告の塩化亜鉛,あるいは前報においてのべた強酸触媒によるホルムアルデヒド反応処理を行つた場合,木材の D.S. の改良は,紙あるいは繊維素のホルムアルデヒド処理の場合にいられているように主として木材の構成単位間のホルムアルデヒドによる架橋結合の結果であると想定され,それら処理木材についての化学的研究は将来行う予定である。

しかしながら次のような物理的諸現象によつてもある程度架橋結合の存在を予想することができる。

(1) 表 6 に示すようにホルムアルデヒド処理木材の場合わずかの重量増加にかかわらず,高度の D.S. が附与せられることはアセチル処理木材および樹脂処理木材などによる充填効果にわ見られない現象である。

Table 6. Effect of resin treatment, acetylation and treating with formaldehyde upon the weight increase of treated wood.

|                            | Catalyst or impregnant.   | weight inc. (%)              |              | Specific gravity in oven dry     |              | A.S.E. in the tangential direction (%) |       |
|----------------------------|---|------------------------------|--------------|----------------------------------|--------------|--|-------|
|                            |   | Hinoki                       | Birch        | Hinoki                           | Birch        | Hinoki                                 | Birch |
| Formaldehyde-treated wood. |   |                              |              |                                  |              |  |       |
| M. ARAKI                   | hydrogen chloride* <sup>1)</sup>  | 6.0                          | 2.1          | 0.45                             | 0.67         | 60.5                                   | 52.0  |
| T. GOTŌ                    | p-toluenesulfonic* <sup>2)</sup> acid                                     | 1.7                          | -1.3         | 0.44                             | 0.67         | 49.5                                   | 49.5  |
| R. GOTŌ                    | Zinc chloride* <sup>3)</sup>  | 7.0                          | 5.5          | 0.45                             | 0.69         | 47.5                                   | 40.0  |
| S. KADITA.                 | untreated wood  | —                            | —            | 0.43                             | 0.67         | —                                      | —     |
| Resin-treated wood.        |   |                              |              |                                  |              |  |       |
| T. GOTŌ <sup>4)</sup>      | unpolymerized water-soluble phenol formaldehyde resin (resin content 20%) | 21.8                         | 10.7         | 0.55                             | 0.75         | 60.0                                   | 45.0  |
| S. KADITA                  |   |                              |              |                                  |              |  |       |
| Acetylated wood            |   |                              |              |                                  |              |  |       |
|                            | Acetyl content (%)  | Specific gravity in oven dry |              | A.E. in the tangential direction |              |  |       |
|                            |   | Spruce                       | Yellow birch | Spruce                           | Yellow birch |  |       |
| H. Tarkow <sup>5)</sup>    | 31  | 0.42                         | —            | 71.0                             | —            |  |       |
| A. J. Stamm                | 22  | —                            | 0.63         | —                                | 72.0         |  |       |
| E.C.O Erickson             | untreated wood  | 0.36                         | 0.62         | —                                | —            |  |       |

\* <sup>1)</sup> : Hydrogen chloride ; exposure time 3 hr. See table 5 of report II

\* <sup>2)</sup> : p-toluenesulfonic acid : 1% solution. See table 4 of report III

\* <sup>3)</sup> : Zinc chloride ; 4% solution. See table 4 of this report

<sup>4)</sup> See literature <sup>4)</sup>

<sup>5)</sup> See literature <sup>5)</sup>

すなわち木材中に2～7%のホルムアルデヒドを導入せしめることによつて膨潤は2/3, 収縮は1/2～2/3程減少さす。これは20%前後のアセチル基を導入することによつて附与せられるD.S. とほぼ同様である。

(2) ホルムアルデヒド処理の場合, 図7に示したように処理後の膨潤が小さい程, 換言すれば処理後の試料のジメンジョンが処理前のそれより小さくなる程\*附与されるD.S. は大である。

しかるに木材の樹脂処理について後藤, 梶田<sup>4)</sup>らが, またアセチル化について Tarkow, Stamm<sup>3)</sup>らが報告したように, これら充填効果による処理後のジメンジョンの膨潤が大きい程, 附与せられるD.S. は高い。(図8参照)

(3) 架橋結合(主としてメチレンジオキシ結合)の存在は湿気あるいは水に対する膨潤に効果的であるのみならず, 18%カセイソーダ溶液中に浸漬した場合で膨潤度は無処理材に比し小さい(表7)。その理由と

してメチレンジオキシ基はアルカリに対して安定であるからである。

また繊維素系物質の良好な膨潤剤であるピリジンあるいはモルホリン蒸気に室温で30日間曝露した場合の無処理材とホルムアルデヒド処理材の膨潤度は表8に示すように処理材は無処理材に比し膨潤は明らかに小さい。また重量および比重増加は少くない。

すなわち処理材は, 非晶領域部がホルムアルデヒドと反応して材組織がち密となり, ピリジンあるいはモルホリン蒸気の滲透が無処理材より少くなるためによるものであると考える。

(4) ホルムアルデヒド処理で形成せられた架橋結合を破壊するような試薬で処理すると, 無処理材と同様な膨潤, 収縮を示すと考えられるので, 処理材および参考のために無処理材を共に12%塩酸とともに60°Cで20時間加熱し, その後70日間流動水中で洗滌した。しかして風乾,

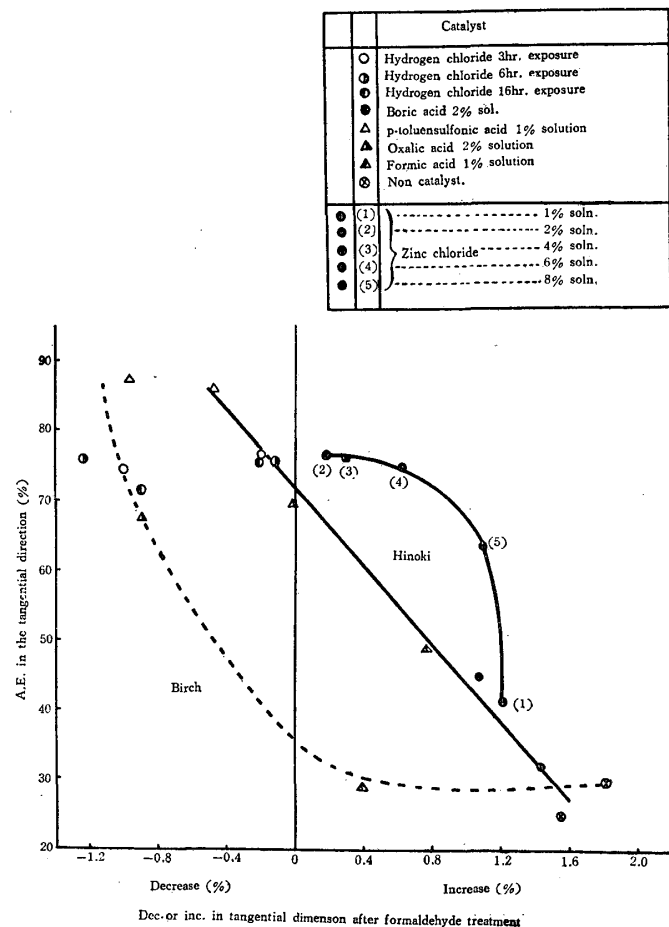


Fig. 7. Relationship between decrease or increase in tangential dimension after formaldehyde treatment and antismelling efficiency of woods treated with formaldehyde under various catalysts.

\* 強酸触媒を用いた場合, 処理後のジメンジョンは処理前のジメンジョンより小となる。その収縮度はマカンバがヒノキより大である。また塩化亜鉛触媒を用いた場合は処理後のジメンジョンは処理前より大であるが, この差が小さい程, A.E. は高い。

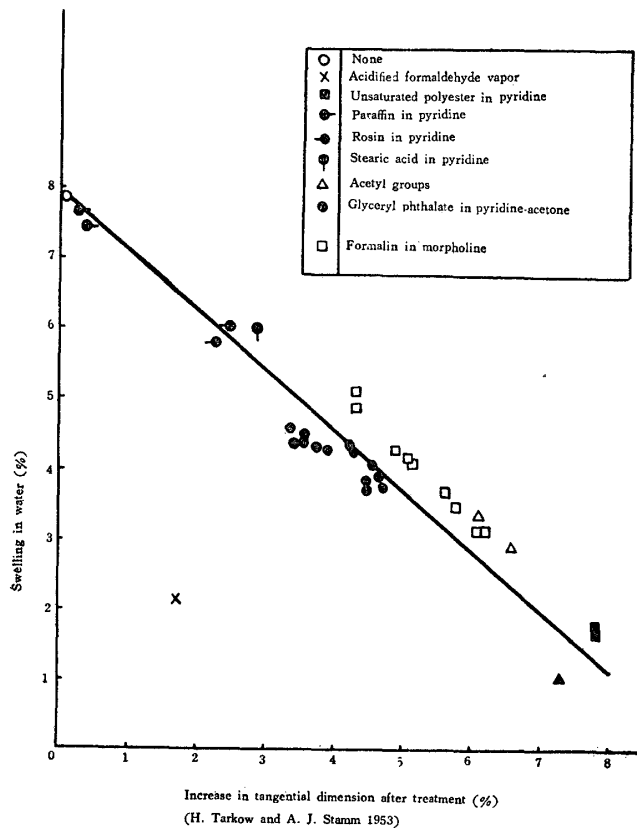


Fig. 8. Relationship between degrees of bulking and corresponding swelling in water of sitka spruce cross sections subjected to various treatment.

減圧乾燥した後、10日間水中浸漬を行い、膨潤率を測定した。結果は表9に示す如くである。

すなわち12%塩酸中に浸漬することによつて、木材成分の溶脱による重量減少は処理材および無処理材ともほとんど同一であるが、10日間水中浸漬後の膨潤率において、処理材は無処理材よりなほいくらか小さい。しかし処理材の膨潤率は非常に増大した。換言すれば膨潤率の増加率は無処理材より明らかに大である。要するにホルムアルデヒド処理木材にて形成された架橋結合は12%塩酸中に浸漬し60°Cで20時間加熱することによつて一部破壊される。しかして処理材の膨潤挙動は無処理材のそれとほぼ等しくなる。

(5) ホルムアルデヒド処理によつて附与せられるD.S.は表10に示すように膨潤抑制の效果に寄与するが、充填效果によるアセチル化処理によつて附与せられるD.S.は表11に示すように

Table 7. Swelling of normal and formaldehyde-treated woods in different liquids for 10 days (9~13°C).

|                           | Catalyst                  |   | Water*1) |       | 18% sodium*2) hydroxide solution |       |
|---------------------------|---------------------------|---|----------|-------|----------------------------------|-------|
|                           |                           |   | Hinoki   | Birch | Hinoki                           | Birch |
| Formaldehyde-treated wood | Hydrogen chloride         | T | 1.35     | 2.26  | 4.01                             | —     |
|                           |                           | R | 0.78     | 2.09  | 1.91                             | —     |
|                           | Zinc chloride 2% solution | T | 1.26     | 3.30  | 3.70                             | 8.78  |
|                           |                           | R | 0.74     | 2.66  | 2.08                             | 7.19  |
| Untreated wood            |                           | T | 5.36     | 7.86  | 8.82                             | 12.11 |
|                           |                           | R | 2.68     | 6.88  | —                                | 9.18  |

\*1) From vacuum drying state to water absorption in water for 10 days.

\*2) From oven drying state to dipping in 18% sodium hydroxide solution for 10 days.

\*3) Exposure in hydrogen chloride vapor for 16 hrs.

\*4) Dipping in 2% Zinc chloride solution for 14 days.

\*5) T: tangential direction R: radial direction.

Table 8. Swelling of normal and formaldehyde-treated woods in morpholine and pyridine vapor for 30 days

|                  |                             | Spe.   | Swelling in* <sup>4)</sup> |                          | Weight inc.* <sup>4)</sup><br>(%) | Specific gravity  |         |
|------------------|-----------------------------|--------|----------------------------|--------------------------|-----------------------------------|-------------------|---------|
|                  |                             |        | T.<br>(%)* <sup>3)</sup>   | R.<br>(%)* <sup>3)</sup> |                                   | g/cm <sup>3</sup> | Inc.(%) |
| Pyridine vapor   | Untreated wood              | Hinoki | 6.31                       | 2.72                     | 72.5                              | 0.71              | 58.0    |
|                  |                             | Birch  | 8.88                       | 8.62                     | 52.5                              | 0.85              | 25.0    |
|                  | Treated wood* <sup>1)</sup> | Hinoki | 1.11                       | 0.68                     | 23.5                              | 0.57              | 21.0    |
|                  |                             | Birch  | 6.42                       | 5.38                     | 35.5                              | 0.80              | 17.5    |
| Morpholine vapor | Untreated wood              | Hinoki | 1.24                       | 0.65                     | 19.5                              | 0.52              | 18.0    |
|                  |                             | Birch  | 4.16                       | 2.22                     | 31.5                              | 0.83              | 22.0    |
|                  | Treated wood* <sup>2)</sup> | Hinoki | 0.18                       | 0.15                     | 3.5                               | 0.47              | 4.5     |
|                  |                             | Birch  | 0.56                       | 0.39                     | 6.0                               | 0.71              | 4.5     |

\*<sup>1)</sup> Exposure in hydrogen chloride for 6 hr.\*<sup>2)</sup> Exposure in hydrogen chloride for 16 hr.\*<sup>3)</sup> T : tangential direction, S : radial direction\*<sup>4)</sup> Based on oven-dry state of each wood.

Table 9. Effect of 12% hydrochloric acid on the permanence of formaldehyde-treated wood

|                           | Species. |                  | swelling* <sup>1)</sup><br>after<br>immersion<br>in 12%<br>hydrochloric<br>acid (%) | Weight* <sup>2)</sup><br>decrease<br>after vacuum<br>drying (%) | Immersion in water for 10* <sup>3)</sup><br>days |             |                         |
|---------------------------|----------|------------------|---|---|--|-------------|-------------------------|
|                           |          |                  |   |   | Swelling   |             | water<br>content<br>(%) |
|                           |          |                  |   |   | (%)  | Inc.<br>(%) |                         |
| Untreated wood            | Hinoki   | T* <sup>5)</sup> | 6.06  | 10.5  | 8.92   | 66.5        | 208                     |
|                           |          | R* <sup>5)</sup> | 2.55  |   | 5.07   | 89.0        |                         |
|                           | Birch    | T                | 7.85  | 23.0  | 14.48  | 84.5        | 125                     |
|                           |          | R                | 7.22  |   | 13.28  | 93.0        |                         |
| Formaldehyde-treated wood | Hinoki   | T                | 2.89  | 11.2  | 6.71   | 397.0       | 209                     |
|                           |          | R                | 0.91  |   | 3.80   | 397.0       |                         |
|                           | Birch    | T                | 4.29  | 22.4  | 10.75  | 376.0       | 129                     |
|                           |          | R                | 3.34  |   | 9.79   | 368.0       |                         |

\*<sup>1)</sup> Swelling after immersion in 12% hydrochloric acid for 20 hr. at 60°C and leaching in running water for about 70 hr. Based on vacuum-dry state of each wood.\*<sup>2)</sup> Calculated from weight in oven-dry state of original wood.\*<sup>3)</sup> From vacuum-drying state to immersion in water for 10 days.\*<sup>4)</sup> Catalyst: Exposure in hydrogen chloride for 16 hr.\*<sup>5)</sup> T : tangential direction, R : radial direction.

Table 10. Volumetric changes in the system, formaldehyde-treated birch-water.

| Property  | Untreated wood | Formaldehyde-treated wood* <sup>1)</sup> |
|---|----------------|--|
| Vacuum-dry volume of birch before treatment (c.c.)      | 2.41           | 2.39                                     |
| Vacuum-dry* <sup>2)</sup> volume after treatment (c.c.) | 2.41           | 2.48                                     |
| Water-swollen volume (c.c.)                             | 2.88           | 2.58                                     |
| Volume change on immersion in water (c.c.)              | 0.47           | 0.10                                     |
| Antiswelling efficiency (A.E.) (%)                      | 0              | 78.5                                     |
| Total volume change (formaldehyde and water)            | 0.47           | 0.19                                     |

\*<sup>1)</sup> Catalyst: exposure in hydrogen chloride for 3 hr.

\*<sup>2)</sup> Vacuum-dry

Table 11. Volumetric changes in the system, acetylated spruce-water

| Property  | Untreated wood | Acetylated wood |
|---|----------------|-----------------|
| Oven-dry volume of spruce before acetylation (cc) | 5.71           | 5.73            |
| Subsequent acetyl content (percent by weight)     | 0.00           | 28.6            |
| Oven-dry volume after acetylation (cc)            | 5.71           | 6.23            |
| Water-swollen volume (cc.)                        | 6.45           | 6.47            |
| Volume change on immersion in water (cc.)         | 0.74           | 0.24            |
| Antiswelling efficiency (percent)                 | 0              | 70              |
| Total volume change (acetyl and water)            | 0.74           | 0.74            |

(H. Tarkow and A.J. Stamm and E.C.O. Erickson 1950<sup>5)</sup>)

膨潤抑制の効果がない。

## 総 括

塩化亜鉛および塩化カルシウムを触媒としてホルムアルデヒド反応処理を行つた処理材の D.S. および吸湿性の改良度合について研究。

(1) 約4%塩化亜鉛濃度において最も良好な D.S. と吸湿性の改良を得た。しかし塩化水素あるいはp-トルエンスルホン酸などの強酸触媒を用いた場合に比しその改良度合は低い。

(2) 塩化亜鉛および塩化カルシウムを触媒として用いた場合、処理材の吸湿量は強酸触媒を用いた場合に比し著るしく大である。

(3) 2%塩化カルシウム触媒を用いて得られた処理材の D.S. は2%塩化亜鉛触媒を用いた場合に比し低くまた吸湿量も明らかに大である。

架橋結合の存在については

(1) ホルムアルデヒド処理木材にて、処理後の重量増加は数%以下であるのに高い D.S. が附与される。

- (2) ホルムアルデヒド処理木材にて、処理後の膨潤が小さい程高い D.S. が附与される。
  - (3) 各種膨潤剤（18%カセイソーダ，ピリジンおよびモルホリン）中におけるホルムアルデヒド処理材の膨潤は無処理材に比し明らかに小さい。
  - (4) 生成された架橋結合は12%塩酸により分解される。
  - (5) ホルムアルデヒド処理は膨潤の抑制に効果があるがアセチル化処理などの充填効果による処理にはこの効果がない。
- 終りに本研究は文部省科学研究費によつた，附記して感謝の意を表する。

### Résumé

In the previous works, several acids have been examined as a catalyst in the formaldehyde treatment. Only hydrochloric acid, hydrogen chloride, or p-toluenesulfonic acid were proved effective in catalyzing the cross-bridging reaction. The presence of an acid catalyst, however, results in severe losses in mechanical properties of wood.

It has been ascertained by A.J. Stamm and W.E. Cohen (1956) that the formaldehyde vapor in the presence of a zinc chloride catalyst was effective for the improvement of dimensional stability of unbleached pine sulphate pulp handsheet. We studied, therefore, on the hygroscopicity and dimensional stability of wood treated with formaldehyde vapor in the presence of a inorganic salts such as zinc chloride or calcium chloride. In the case of zinc chloride catalyst, relationship between the degree of improvement of dimensional stability and the hygroscopicity of wood and the concentration of zinc chloride were investigated.

The measurements were made on cross section (Fig. 1 in report II) of Hinoki (Japanese Cypress) and Birch. In the pretreatment with catalyst, the specimen was soaked in 1-8% zinc chloride solution or 2% calcium chloride solution for 14 days at 5-10°C, dried in air, and conditioned in 65% relative humidity at 15°C for 40 days. The formaldehyde reaction and the measurement of dimensional stability were performed in the same way as described in report II.

The detailed results of these tests were presented in Tables 1 to 5 and Figs. 1 to 6.

Experimental results are summarized as follows:

(1) Use of 4% solution in the concentration of zinc chloride catalyst improves best the dimensional stability and hygroscopicity of wood. The degree of the improvement, however, is not larger than that by hydrogen chloride or p-toluenesulfonic acid.

(2) Moisture absorption of the specimen treated under zinc chloride or calcium chloride catalyst is considerably greater than that under the strong acid catalyst. Therefore, by formaldehyde treatment under zinc chloride or calcium

chloride catalyst, the reductions in hygroscopicity (R.M.A.) are much smaller than that in the antismelling efficiency, as shown in Table 1.

(3) Dimensional stability of the specimen treated under 2% calcium chloride catalyst is lower and the absorptivity of moisture is greater than that under the same concentration of zinc chloride.

Presence of the cross links resulting from formaldehyde reaction is evidenced from the following facts :

(1) The increase in weight of the specimen treated with formaldehyde is within a few percents, nevertheless a dimensional stability of high degree is given (Table 6).

(2) The smaller the swelling after formaldehyde treatment, the higher dimensional stability is given (Figs. 7 and 8). Acetylation has a bulking effect on wood. As a result, the oven-dry dimensions of wood increase with increasing acetyl content.

(3) The presence of cross links is probably effective in reducing the swelling not only by water but also by other good wood-swelling agents (Tables 7 and 8).

## 文 献

- 1) A. J. Stamm, H.K. Burr, A.A. Kline ; Ind. Eng. Chem., **38**, 630 (1946)
- 2) A. J. Stamm, W. E. Cohen ; Reprint from Australian Pulp and Paper Industry Technical Association Proceedings 10 : Division of Forest Product Reprint No. 293 (1956)
- 3) H. Tarkow, A.J. Stamm : J of FPRS **33**, 2,33 (1953)
- 5) T. GOTŌ, S. KADITA : Wood Reserch, **15**, 24. (1955)
- 5) T. Tarkow, A.J. Stamm, E.C.O. Erikson ; F.P.L. Report No. 1593 (1950)